

S-TRIAZINE DERIVATIVES

Patent Number: ☒ US3682909
Publication date: 1972-08-08
Inventor(s): HAGEMANN HERMANN
Applicant(s): BAYER AG
Requested Patent: ☒ DE1927921
Application Number: USD3682909 19700501
Priority Number (s): DE19691927921 19690531
IPC Classification: C07D55/38
EC Classification: A01N43/64, C07D251/34, C07D251/38, E05C19/00
Equivalents: ☒ BE751174, ☐ CH529147, ☐ ES380221, ☐ FR2049002,
☒ GB1267324, IL34408, JP48026023B, ☒ NL7007732

Abstract

S-TRIAZINE DERIVATIVES ARE OBTAINED BY REACTING A COMPOUND OF THE FORMULA WHEREIN R1 and R2, which may be the same or different, each represents hydrogen or an optionally substituted aliphatic, cycloaliphatic, araliphatic, aromatic or heterocyclic radical and X represents oxygen or sulphur WITH A SUBSTANTIALLY EQUIMOLAR QUANTITY OF N-chlorocarbonyl isocyanate at a temperature of from about -100 DEG C. to about +200 DEG C., optionally in the presence of an inert organic solvent.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 07 d

A 01 n, 9/22

DEUTSCHES



PATENTAMT

52

Deutsche Kl.:

12 p, 10/10

45 1, 9/22

10

11

Offenlegungsschrift 1927 921

21

Aktenzeichen: P 19 27 921.1

22

Anmeldetag: 31. Mai 1969

43

Offenlegungstag: 3. Dezember 1970

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: s-Triazinderivate

61

Zusatz zu: —

52

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Farbenfabriken Bayer AG, 5090 Leverkusen

Vertreter: —

72

Als Erfinder benannt: Hagemann, Dr. Hermann, 5000 Köln-Flittard

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DI 1927/921

FARBENFABRIKEN BAYER AG 1927921

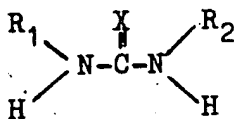
LEVERKUSEN-Bayerwerk 30. Mai 1969

Patent-Abteilung Fy/ES

s-Triazinderivate

Gegenstand der Erfindung sind ein Verfahren zur Herstellung von s-Triazinderivaten sowie die zum Teil neuen Verbindungen.

Es wurde gefunden, daß man s-Triazinderivate erhält, wenn man Verbindungen der allgemeinen Formel



worin

R_1 und R_2 gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff, gegebenenfalls substituierte aliphatische-, araliphatische-, aromatische- oder heterocyclische Reste stehen und

X Sauerstoff oder Schwefel bedeutet,

mit etwa der äquimolaren Menge N-Chlorcarbonylisocyanat, gegebenenfalls in Anwesenheit eines inerten, organischen Lösungsmittels, im Temperaturbereich von etwa -100 bis etwa + 200°C umgesetzt.

Im allgemeinen wird im Temperaturbereich von -50 bis + 100°C, bevorzugt zwischen + 20 und + 60°C gearbeitet.

Als gegebenenfalls substituierte aliphatische Reste (R_1, R_2) sind geradkettige sowie gegebenenfalls verzweigte Alkyl-Reste mit 1-20, vorzugsweise 1-8 Kohlenstoffatomen zu verstehen, welche gegebenenfalls auch eine Doppel- oder Dreifachbindung enthalten können.

Selbstverständlich fallen unter den Begriff aliphatische Reste auch cycloaliphatische Reste mit 5-12, vorzugsweise 5, 6 oder 8 Kohlenstoffatomen im Ringsystem.

Als Substituenten am aliphatischen Rest seien niedere O-Alkyl-, S-Alkylreste (vorzugsweise 1-4 Kohlenstoffatome) sowie Halogene (vorzugsweise Fluor, Chlor, Brom), CN sowie am Cycloalkylrest auch niedere Alkylgruppen genannt.

Araliphatische Reste (R_1, R_2) enthalten im aliphatischen Teil 1-4, vorzugsweise 1 oder 2 Kohlenstoffatome und im aromatischen Teilden Naphthyl, vorzugsweise aber den Phenyl-Rest.

Als aromatische Reste (R_1, R_2) sind solche mit bis zu 14 Kohlenstoffatomen im Ringsystem zu verstehen, wobei der Naphthyl, insbesondere jedoch der Phenylrest bevorzugt genannt sei.

Heterocyclische Reste (R_1, R_2) enthalten 5, 6 oder 7 Ringglieder, wobei als Heteroatome bzw. Gruppen, vorzugsweise Sauerstoff, Schwefel oder ein durch einen niederen Alkylrest (vorzugsweise 1-4 Kohlenstoffatome) substituiertes Stickstoffatom genannt sei und wobei das Heteroringsystem gegebenenfalls auch mit einem Benzolring annelliert sein kann, welcher gegebenenfalls auch teilweise hydriert sein kann.

Als Substituenten am araliphatischen-, aromatischen- bzw.

heterocyclischen Ringsystem kommen außer den bereits für die aliphatischen Reste genannten noch die Nitro-Gruppe sowie niedere (vorzugsweise 1 oder 2 Kohlenstoffatome) Halogenalkylgruppen (vorzugsweise Fluor, Chlor) in Betracht, wobei die Halogenatome gleich oder verschieden sein können; als bevorzugter Halogenalkylrest sei beispielhaft der Trifluormethylrest genannt.

Die Reaktionskomponenten werden im allgemeinen in etwa stöchiometrischen Mengenverhältnissen eingesetzt. Um eine möglichst vollständige Umsetzung zu erzielen, kann es gegebenenfalls zweckmäßig sein, das preisgünstigere N-Chlorcarbonylisocyanat in einem Überschuß bis zu etwa 10 Gew.% zu verwenden.

Die für das Verfahren Verwendung findenden Ausgangsverbindungen sind bekannt bzw. nach bekannten Verfahren erhältlich.

Als für das Verfahren Verwendung findende Harnstoffe bzw. Thioharnstoffe kommen beispielsweise die durch Umsetzung nachfolgender Isocyanate bzw. Senföle mit primären Aminen erhaltenen in Betracht.

Isocyanate bzw. Senföle:

p-Trifluormethyl-phenylisocyanat, p-Nitrophenylisocyanat, Methylisocyanat, Isopropylisocyanat, t-Butylisocyanat, Cyclohexylisocyanat, Alkylisocyanat, β -Chlor-äthylisocyanat, β -Naphthylisocyanat, Benzylisocyanat, Stearylisocyanat, β -Cyano-äthylisocyanat, Alkylsenföl, Phenylsenföl, Methylsenföl, Äthylisocyanat, m-Propylisocyanat, n-Butylisocyanat, Isobutylisocyanat, 2-Äthyl-hexylisocyanat, Dodécylisocyanat, Tetradecylisocyanat, Hexadecylisocyanat.

Als Beispiele für primäre Amine kommen außer den Isocyanaten bzw. Senfölen zugrundeliegenden Aminen auch folgende in Betracht:

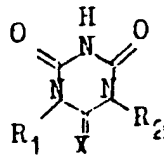
2-Aminopyridin, 2-Amino-thiazol, 2-Amino-benzothiazol, 2-Amino-1-methyl-cyclohexan, Hexahydro-benzylamin, 2-Chlor-anilin, 3-Nitroanilin, 2-Chlor-4-nitro-anilin, 5-Chlor-2-amino-toluol

4-Chlor-3-amino-benzotrifluorid, 1-Amino-2-phenyläthan, 2-Amino-1-isopropylbenzol, 5-Amino-1,2,4-trimethylbenzol, 5,6,7,8-Tetrahydronaphthylamin-(1), 1-Amino-naphthalin, 3,5-Dichloranilin, 2,4,5-Trichloranilin, 2,4-Dichloranilin, 2,3-Dichloranilin, 2,5-Dichloranilin, 3-Chloranilin, 4-Chloranilin, 4-Chlor-2-nitroanilin, Anilin, 2-Nitroanilin, 4-Nitroanilin, 5-Chlor-2-nitroanilin, 4-Chlor-3-nitroanilin, 3-Chlor-4-nitroanilin, 4,6-Dichlor-2-nitroanilin, 2,5-Dichlor-4-nitroanilin, 2,6-Dichlor-4-nitroanilin, 2-Amino-toluol, 3-Chlor-2-Aminotoluol, 4-Chlor-2-amino-toluol, 5-Nitro-4-amino-1,3-dimethyl-benzol, 6-Nitro-4-amino-1,3-dimethyl-benzol, 5-Amino-1,3-dimethyl-benzol, 5-Amino-1,3-bis-trifluormethyl-benzol, 2-Amino-1,4-dimethylbenzol, 2-Amino-1-methyl-3-äthylbenzol, 6-Amino-1,2,4-trimethyl-benzol, 2-Amino-1,3,5-trimethyl-benzol, 2-Amino-1,3-diäthyl-benzol, 4-Amino-1,3-dimethyl-5-äthyl-benzol, 4-Amino-1-methyl-3,5-diäthyl-benzol, 2-Amino-1,3-diisopropylbenzol, 5,6,7,8-Tetrahydro-naphthylamin-(2), 3-Brom-äthylamin, 1-Cyano-1-Phenyl-äthylamin, 1-Cyano-1-methyl-äthylamin, 5-Chlor-2-amino-benzotrifluorid, 6-Chlor-2-amino-toluol, 4,5-Dichlor-2-amino-toluol, 3-Nitro-2-amino-toluol, 4-Nitro-2-amino-toluol, 5-Nitro-2-amino-toluol, 6-Nitro-2-amino-toluol, 4-Chlor-5-nitro-2-amino-toluol, 3-Amino-toluol, 4-Chlor-3-amino-toluol, 6-Chlor-3-amino-toluol, 4,6-Dichlor-3-amino-toluol, 4-Amino-toluol, 5-Chlor-4-amino-toluol, 2-Nitro-4-amino-toluol, 3-Nitro-4-amino-toluol, 2-Amino-1-äthylbenzol, 1-Amino-1-phenyl-äthan, 2,3-Dimethylanilin, 3,4-Dimethylanilin, 2,6-Dimethylanilin, 2,4-Dimethylanilin.

Als für das Verfahren Verwendung findende inerte, organische Lösungsmittel seien chlorierte Kohlenwasserstoffe wie z.B. Methylenchlorid, Chloroform und Chlorbenzol genannt. Die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt in üblicher Weise durch Zusammengeben der Reaktionskomponenten, wobei die Reihenfolge nicht von Bedeutung ist.

Im allgemeinen hat es sich als zweckmäßig erwiesen, das Chlor-carbonylisocyanat vorzulegen und zur Vervollständigung der Reaktion anschließend bis auf etwa 60° zu erwärmen. Die Aufarbeitung der Ansätze erfolgt in üblicher Weise.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen neuen Verbindungen entsprechen der allgemeinen Formel



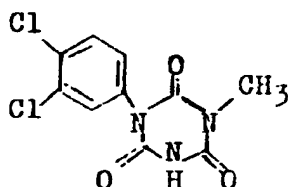
worin

X für Schwefel steht und
 R₁ und R₂ gleich oder verschieden sein können und den
 oben angegebenen Bedeutungsumfang besitzen und
 wobei im Fall X = Sauerstoff, R₁ und R₂ verschiedene
 Bedeutung besitzen.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Verbindungen können zur Herstellung von Pflanzenschutzmitteln Verwendung finden, sie zeigen aber auch selbst herbizide Wirksamkeit.

Beispiel 1

43,8 g (0,2 Mol) N-Methyl-N'-(3,4-dichlorphenyl)-harnstoff werden in 250 ml Methylenchlorid vorgelegt. Unter Rühren werden dazu innerhalb fünf Minuten 22 g (0,21 Mol) N-Chlorcarbonyl-isocyanat getropft. Dabei steigt die Temperatur, das Lösungsmittel beginnt heftig zu sieden, und man erhält für kurze Zeit eine klare Lösung. Es wird eine Stunde unter Sieden HCl abgespalten, wobei das sich bildende Isocyanurat schon zum größten Teil ausfällt. Nach Abkühlung und Absaugen erhält man 48 g der Verbindung der Formel



als farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 233° C. Aus der Mutterlauge lassen sich nochmal 6 g identische Substanz isolieren. Das entspricht einer Ausbeute vom 93,7 % d.Theorie.

Elementaranalyse:

Ber.: 41,7 % C; 2,43 % H; 24,3 % Cl; 16,68 % O; 14,58 % N

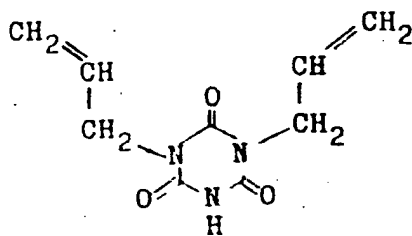
Gef.: 42,0 % C; 2,7 % H; 24,3 % Cl; 16,8 % O; 14,5 % N

Das für die Umsetzung Verwendung findende N-Chlorcarbonyl-isocyanat ist wie folgt erhalten worden:

229.5 g (1,43 Mol) N-Chlorcarbonylisocyanid-dichlorid werden vorgelegt und bei 20° C 137.5 g (1,43 Mol) Methylsulfonsäure so zugetropft, daß die Innentemperatur bis auf 50°C ansteigt. Anschließend wird innerhalb ca. 5 Stunden mit langsam gesteigerter Sumpftemperatur der als Carbamidsäurechlorid gebundene Chlorwasserstoff über eine Kolonne ausgetrieben und das zurückbleibende N-Chlorcarbonylisocyanat vom Methylsulfochlorid destillativ getrennt. Man erhält 106 g (= 70 % der Theorie) N-Chlorcarbonylisocyanat vom Siedepunkt 64° C/760 Torr.

Beispiel 2

28 g (0,2 Mol) N,N'-Dialkylharnstoff werden in 100 ml Methylenchlorid gelöst und innerhalb von ca. 30 Minuten zu einer Lösung von 21,1 g (0,2 Mol) N-Chlorcarbonylisocyanat in 50 ml Methylenchlorid getropft. Es wird zwei Stunden unter Sieden HCl abgespalten, abgekühlt und das angefallene Isocyanurat abgesaugt. Man erhält 36 g (86 % der Theorie) der Verbindung der Formel



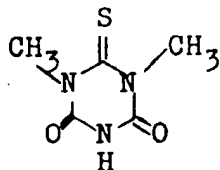
vom Schmelzpunkt 148°C.

Elementaranalyse:

Ber.:	51,6 % C;	5,26 % H;	23,0 % O;	20,1 % N
Gef.:	51,5 % C;	5,6 % H;	23,1 % O;	20,4 % N

Beispiel 3

20,8 g (0,2 Mol) N,N'-Dimethylthioharnstoff werden wie in Beispiel 2 umgesetzt. Das ausgefallene Produkt enthält noch fast die berechnete Menge HCl und löst sich bis auf einen kleinen Rest in kaltem Wasser, aus dem nach kurzer Zeit die Verbindung der Formel



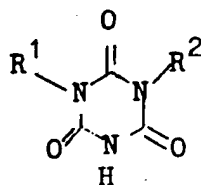
auskristallisiert. Fp.: 194 - 195°C.

Elementaranalyse:

Ber.: 34,7 % C; 4,05 % H; 18,5 % O; 24,25 % N; 18,5 % S

Gef.: 34,9 % C; 4,2 % H; 18,6 % O; 24,4 % N; 18,5 % S

In analoger Weise werden die folgenden Verbindungen erhalten:



R ₁	R ₂	Fp.:
	CH ₃	214°
	CH ₃	240°

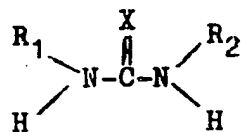
1927921

9

R_1	R_2	Fp.:
CH_3	CH_3	218-219°
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	163°
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	189°

Patentansprüche

- 1) Verfahren zur Herstellung von s-Triazinderivaten, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der allgemeinen Formel



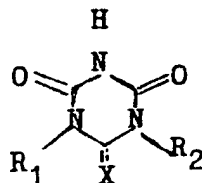
worin

R₁ und R₂ gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff, gegebenenfalls substituierte aliphatische-, araliphatische-, aromatische- oder heterocyclische Reste stehen und

X Sauerstoff oder Schwefel bedeutet,

mit etwa der äquimolaren Menge N-Chlorcarbonylisocyanat, gegebenenfalls in Anwesenheit eines inerten, organischen Lösungsmittels, im Temperaturbereich von etwa -100 bis etwa + 200°C umgesetzt.

- 2) s-Triazinderivate der allgemeinen Formel



worin

X für Schwefel steht und

R₁ und R₂ gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff, gegebenenfalls substituierte aliphatische-, araliphatische-, aromatische- oder heterocyclische Reste stehen und

1927921

11

wobei im Fall $X = \text{Sauerstoff}$, R_1 und R_2 verschiedene
Bedeutung besitzen.

Le A 12 267

-11-

009849/2024